

Hit List

Clear	Generate Collection	Print	Fwd Refs	Bkwd Refs
Generate OACS				

Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

☐ 1. Document ID: EP 69951 A, CA 1190998 A, DE 3127133 A, DE 3276174 G, EP 69951 B, JP 58019309 A, JP 92012283 B, US 4542199 A, ZA 8204858 A

L4: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 19, 1983

DERWENT-ACC-NO: 1983-10066K

DERWENT-WEEK: 198305

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ethylene or higher olefin (co)polymerisation catalyst system - contg. soluble halogen-contg. dicyclopentadienyl transition metal deriv. and linear or cyclic aluminoxan

INVENTOR: HAHNSEN, H; KAMINSKY, W ; KULPER, K ; WOLDT, R

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

HOECHST AG

FARH

PRIORITY-DATA: 1981DE-3127133 (July 9, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 69951 A	January 19, 1983	G	014	
CA 1190998 A	July 23, 1985		000	
DE 3127133 A	January 27, 1983		000	
DE 3276174 G	June 4, 1987		000	
EP 69951 B	April 29, 1987	G	000	
JP 58019309 A	February 4, 1983		000	
JP 92012283 B	March 4, 1992		005	
US 4542199 A	September 17, 1985		000	
ZA 8204858 A	April 19, 1983		000	

DESIGNATED-STATES: BE DE FR GB IT NL BE DE FR GB IT NL

CITED-DOCUMENTS:2.Jnl.Ref; US 3242099

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 69951A	July 3, 1982	1982EP-0105962	
JP 92012283B	July 8, 1982	1982JP-0117875	

US 4542199A

December 8, 1983

1983US-0559838

INT-CL (IPC): C07C 0/00; C08F 2/00; C08F 4/64; C08F 10/00

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 69951A

BASIC-ABSTRACT:

Polyolefins are prep'd. by polymerising olefins having formula CH_2CHR (where R is H or 1-10C alkyl) alone or in mixts. opt. with 4-12C alpha,omega-diolefins, in solvents, liq. monomers or gas-phase at -50 to 200 (20-120) deg.C. The catalyst system contains (A) a soluble, halogen-contg. transition metal cpd. having formula $(\text{cyclopentadienyl})_2\text{MRHal}$ (where R is cyclopenta-dienyl or 1-6C alkyl or halogen, esp. Cl; M is a transition metal, esp. Zr; Hal is halogen, esp. Cl) and (B) an Al-contg. cpd. of aluminoxan-type having formula $\text{Al}_2\text{OR}_4(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_n$ for linear aluminoxan and $(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_{n+2}$ for cyclic aluminoxan (where n is 4-20 and R is Me or Et, esp. Me).

Easily available transition metal components are used. Polymerisation activity is higher than in halogen-free systems. High polymerisation activity allows the incorporation of higher alpha-olefins into polyethylene matrix. Transition metal cpd. concn. is low, e.g. down to 10^{-10} mol/l., and equipment corrosion is prevented. The stable catalyst system allows the polymerisation of impure C_2H_4 without increasing catalyst concn.

ABSTRACTED-PUB-NO:

EP 69951B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A process for the preparation of a polyolefin by polymerizing an olefin of the formula CH_2CHR in which R = H or C1-C10 alkyl, on its own or as a mixture, if appropriate as a mixture with C4-C12 alpha, omega-diolefins, in solvents, liquid monomers or the gas phase, at temperatures between -50 and 200 deg.C, using a soluble, halogen-containing transition metal compound and aluminoxanes, which comprises carrying out the polymerization in the presence of a catalyst system composed of the following components: (a) bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride or bis(cyclopentadienyl)zirconium monomethyl monochloride (b) methylaluminoxane having the general formulae $\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_3-\text{O})_n$ for a linear methylaluminoxane and $(\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O})_{n+2}$ for a cyclic methylaluminoxane, in which n is a number from 4 to 20. (6pp)

US 4542199A

Prepn. of a polyolefin by polymerising an olefin (I) on its own or in admixt. with other olefins (II) or 4-12C alpha,omega-diolefins (III) in solvents, liq. monomers or the gas phase, at -50 to 200 deg. C, pref. 20-120 deg. C, using a sol. halogen-contg. transition metal cpd. (IV) and aluminoxanes (V) in the presence of a catalyst system (VI)

(I) is of formula $\text{CH}_2\text{:CHR}$, R is H, 1-10C pref. 1-5C alkyl, and is pref. ethylene; (II) is pref. propylene; (IV) is pref. bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride or -monomethyl monochloride; (V) is of formula $\text{Al}_2\text{OR}_4(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_n$ or $(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_{n+z}$, n is 4-20 and R is Me or Et, and is pref. methylaluminooxane; and (VI) is such that it contains 10^{-8} - 10^{-1} mol/l of aluminoxane and 10^{-6} - 10^{-8} mol/l of Zr by mixing (IV) and (V).

USE/ADVANTAGE - Prepn. of polyolefins using accessible (commercial) catalysts. (5pp)h

TITLE-TERMS: ETHYLENE HIGH OLEFIN CO POLYMERISE CATALYST SYSTEM CONTAIN SOLUBLE
HALOGEN CONTAIN DICYCLOPENTADIENYL TRANSITION METAL DERIVATIVE LINEAR CYCLIC

ADDL-INDEXING-TERMS:
POLYETHYLENE@ POLYOLEFIN

DERWENT-CLASS: A17 A60 E12

CPI-CODES: A02-A06B; A04-G01A; E05-B02; E05-M;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A313 A921 A940 A960 C108 C550 C720 C801 C802 C803
C804 C805 C807 H401 H481 M210 M211 M212 M250 M272
M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M782
M903 Q121 R023

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A400 A422 A500 A540 A600 A923 A940 C017 C100 C720
C801 C803 C804 C805 C806 C807 G030 G039 G551 G599
M126 M144 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231
M232 M233 M250 M280 M281 M320 M411 M510 M520 M530
M542 M543 M782 M903 Q121 R023

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0006 0009 0070 0076 0227 3151 0239 0241 0242 3319 3153 0248 0250 0251
0255 0257 0258 0262 0264 0265 3171 0269 0271 0272 0276 0278 0279 0290 0292 0293
1095 1096 1102 1103 1116 1117 2049 2051 2056 2061 2062 2066 3208 2074 2085 2093
3209 2097 2108 2116 3210 2122 2123 2546 2676

Multipunch Codes: 013 02- 029 032 034 041 046 047 050 051 052 053 054 06- 07& 09-
117 122 123 125 15& 20- 260 27& 278 279 28& 282 284 285 291 347 348 351 355 478 528
54& 58& 59& 679 682 688 689 691 693 698 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-009847

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Serials	Attachment	Claims	KMIC	Draw De
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	---------	------------	--------	------	---------

Clear	Generate Collection	Print	Fwd Refs	Bkwd Refs	Generate OACS
-------	---------------------	-------	----------	-----------	---------------

Terms	Documents
JP-58019309-\$.DID.	1

Display Format:

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

[Go to Doc#](#)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—19309

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/62

識別記号

庁内整理番号

7445—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ポリオレフィンの製造法

⑯ 特 願 昭57—117875

⑰ 出 願 昭57(1982)7月8日

優先権主張 ⑱ 1981年7月9日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P3127133.2

㉑ 発 明 者 ウアルテル・カミンスキー
ドイツ連邦共和国ピンネベルク
・ブツシュウエーク52

㉒ 発 明 者 ハイフリツヒ・ヘーンゼン
ドイツ連邦共和国デリングスド
ルフ・ドルフストラーセ24

㉓ 発 明 者 リューディゲル・ウオルト
ドイツ連邦共和国リューネブル
ク・アム・ガルゲンベルク21

㉔ 発 明 者 クラウス・キユールペル
ドイツ連邦共和国ハムブルク・
シュツツエンストラーセ26

㉕ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン(番地無し)

㉖ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

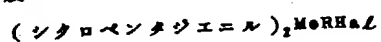
明 細 書

1 発明の名称 ポリオレフィンの製造法

2 特許請求の範囲

- 1 R が水素原子であるか又は $O_1 \sim O_{10}$ -アルキル基である式 CH_2OHR で示されるオレフィンを単独で又は混合物の形で、場合により $O_1 \sim O_{12}$ - α, ω -ジオレフィンとの混合物の形で、溶剤、液状単量体又は気相中で、 -50°C と 200°C との間の温度で、可溶性のハロゲン含有遷移金属化合物及びアルミノオキサンを使用して重合することによつてポリオレフィンを製造する方法にして、次の成分：

(a) 一般式



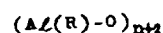
(式中 R はシクロペンタジエニル又は $O_1 \sim O_4$ -アルキル基又はハロゲン、特に塩素であり、Mo は遷移金属、特にジルコニウムであり、HaL はハロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属含有化合物

(b) 線状アルミノオキサンの一般式



及び環状アルミノオキサンの一般式



(式中 n は 4 から 20 までの数であり R はメチル-又はエチル基、殊にメチル基である)

を有するアルミノオキサン型のアルミニウム含有化合物

から成る触媒系の存在下で重合を行うことを特徴とする方法。

- 2 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミノオキサンから成る触媒の存在下で重合を行う、特許請求の範囲才 1 項記載の方法。

- 3 溶剤中で重合する場合、 10^{-3} mol/L から 10^{-1} mol/L までのアルミノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 :

1 から 10^3 : 1 までの原子の比で使用する、特許請求の範囲が 1 項又は 2 項記載の方法。

4. エチレンの重合を、 10^{-4} mol/L から 10^{-8} mol/L までの遷移金属濃度で行う、特許請求の範囲が 1 項から 3 項までのいずれかに記載の方法。

5. 不活性エチレンを使用して触媒濃度を高めずに重合を行う、特許請求の範囲が 1 項から 4 項までのいずれかに記載の方法。

6. 重合温度が 20°C と 120°C との間にある、特許請求の範囲が 1 項から 5 項までのいずれかに記載の方法。

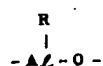
7. エチレンをプロピレンと共重合する、特許請求の範囲が 1 項から 6 項までのいずれかに記載の方法。

8. エチレンを他の α -オレフィン、特にブタン及びヘキセンと共重合する、特許請求の範囲が 1 項から 7 項記載までのいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

られるが、ヘロゲン不含の遷移金属化合物の製造には費用がかかり、又、低い重合温度では重合活性が小さい。

そのほか、例えばビス(シクロペンタジエニル)チタンジタロリドと R がアルキル-もしくはアリール-基である式



のオリゴマーのアルミニウム化合物とから成っていることのあり得るオレフィン重合触媒が知られている(米国特許第 3,242,099 号明細書); なお上記アルミニウム化合物は、アルミニウムの炭化水素化合物例えばトリアルキルアルミニウムに水を加えることによつて製造される。

最後に、チタン、ジルコニウム又はバナジウムのシクロペンタジエニル化合物とアルミニウムアルキレン又は-アルキルヘロゲンイドとから成る触媒も知られている(ドイツ特許出願公告第 1,054,416 号明細書)。

本発明は一般に、新規なチーグラ-触媒系を使用してエチレン及び/又は他のオレフィンを重合する方法に関する。特に、ヘロゲン含有遷移金属化合物と酸素含有アルミニウムアルキル化合物とから成る可溶性のヘロゲン含有チーグラ-系を使用して -50°C から 200°C までの間の温度でポリエチレン及びエチレンと他の α -オレフィン例えばプロピレン、ブタンそしてヘキセンとの共重合体を製造する方法に関する。

遷移金属化合物と主族金属アルキレンとの組合せ、いわゆるチーグラ-触媒は、低圧でもエチレンを重合する能力があるということが 1955 年から知られている。更に、ビス(シクロペンタジエニル)チタン-もしくはジルコニアルキル及びアルミノオキサンから成るヘロゲン不含のチーグラ-触媒を使用することによる重合方法がドイツ特許出願公開第 2,608,843 号及び第 2,608,333 号明細書から知られている。

これらの触媒で既に実際に高い重合活性が得

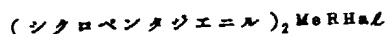
当該技術水準のこれらのすべての触媒系は、重合活性が小さいという欠点をもつ。

本発明では、容易に入手しうる(買いうる)遷移金属成分から出発するそして 40°C と 80°C との間の普通の重合温度で、相当するヘロゲン不含の系よりも高い重合活性を示すというオニの長所をもつ触媒を使用する方法を提案する。重合活性が非常に高いので、高級 α -オレフィンをポリエチレンマトリックスの中へすえ付けるともできる。他の可溶性の系では、このオレフィンを重合するのは困難である。塩化チタン、-アルミニウム及び/又は-マグネシウムが高濃度で使用される他のヘロゲン含有システムと比較して、提案する触媒は、下方へ 10^{-10} mol/L までの濃度で使用する遷移金属化合物のヘロゲンをほんの少し含むだけである。このために、重合装置の腐食が非常に減少する。そのほか、製造したポリオレフィンは、チーグラ-触媒を使用する今まで使用した方法によるポリオレフィンよりもヘロゲンが少ない。成分の溶

解度と生じる混合触媒の溶解度によつて、配量及び加工工程が非常に簡単になる。

$R = H$ 又は $O_1 \sim O_{20}$ の式 OH_2OHR のオレフィン単独で又は、場合により $O_1 \sim O_{20}$ のジオレフィンとの混合物で重合することは、提案する方法では、次の成分から成る触媒を使用して行う：

1 一般式



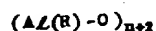
(式中 R はシクロペンタジエニル又は $O_1 \sim O_6$ -アルキル基又はハロゲン、特に塩素であり、 Mo は遷移金属例えばチタン、特にジルコニウムであり、 HaL はハロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属を含む化合物。

2 環状アルミノオキサン的一般式



及び環状アルミノオキサンの一般式



(式中 n は 4 から 20 までの整数であり、 R はメチル-又はエチル基、特にメチル基

する高压法で得られたような特性をもつポリエチレンを製造することができる。

更に、提案する触媒系では、プロペン単位が統計的にアタクタク形に組込まれる任意の組成のエチレンとプロペンとから成る共重合体を製造することができる。

驚くべきことにこの触媒系は、溶液中、液状単量体中又は気相中での重合に適する。生じた重合体の平均分子量は、水素添加によつてそして/または温度を変えることによつて調節することができる。温度を低くすると分子量は大きくなり、温度を高くすると分子量は小さくなる。

更に、他の長所は、触媒成分がたやすく手に入るということである。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドは買取することができる。それから一工程の反応で、相当するモノアルキルモノクロリド化合物を製造することもできる。

ハロゲン不含の触媒系を使用する重合と比較して、提案するハロゲン含有触媒では、明らか

である)

を有するアルミノオキサン環の、アルミニウムを含む化合物。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミノオキサンから成る触媒系の存在下で重合が行われるように行うのが好ましい。

溶液中で重合する場合、 10^{-3} mol/L から 10^{-1} mol/L までのアルミノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 : 1 から 10^3 : 1 までの原子の比で使用するのが有利である。重合温度は 20℃ と 120℃ との間であるのが好ましい。

製造すべきポリエチレンの密度を目標するように調節するためには、エチレンの重合を、10重量%までの少量のやや長鎖の α -オレフィン又は混合物(例えばブタン-1、プロペン、ヘキセン-1)の存在下で行うのが合目的的である。このようにして、今までエネルギーを消費

により高い活性が得られる。ハロゲン不含の重金屬成分ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルから相当するジハロゲンニドに変える場合、活性の増加は、少なくとも約30%である。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジハロゲンニド又はビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノアルキルモノハロゲンニドを使用する場合には、類似のチタン化合物を使用する場合よりも、取るに足るほど良い活性が見い出されたということも驚くべきことである。実際に重要な70℃の重合温度(この温度でビス(シクロペンタジエニル)チタン化合物はもう分解するので使用することができない)で本発明による方法ではジルコニウム化合物によつて、触媒成分としての相当するチタン化合物を使用して20℃の温度で得られるような係数10以上の活性が得られる。しかし同じ重合温度又は比較しうる低い重合温度でも、本発明のジルコニウム触媒の活性は、相当するチタン化合物を

重金属成分として含む触媒の活性よりも高い。この活性の改善は、当該技術水準によつて(ドイツ特許出願公告第1065616号明細書から)触媒系例えば $ZrO_2/\Delta Et_2O$ またはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムシクロリド $\Delta Et(OEt)_2$ が、ジルコニウム化合物を類似のチタン化合物に代えた相当する系よりも大きさの小さい重合活性を示すということが知られていたのをなおさら驚異である。

本発明による方法によつて得られる高い活性の爲には、重金属成分の選択のほか特定のアルミノオキサンを助触媒として使用することも重要である。かなり長鎖のオリゴマーのアルミノオキサンを使用するのが有利である。例えばトリメチルアルミニウムに水を加えると——米国特許第242099号明細書に記載されているように——重金属成分と協力して高活性の触媒系を生じないアルミノオキサンが得られる。

特に活性なメチルアルミノオキサンは、硫酸銅五水化物の水和水によつてトリメチルアルミニ

ウムをトルエン中で注意深く加水分解することにより製造することができる。溶液を放置すると、かなり長鎖の線状及び環状の、特に活性なアルミノオキサンが生じる。

正にこのようにして製造した6以上の高い重合度のメチルアルミノオキサンだけが、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物と協力して、 10^{-4} mol/L以下の遷移金属濃度でも、高い重合活性を生じる；それは又、類似の重金属化合物例えば相当するチタン化合物と一緒に、活性を飛躍的に増加する。

更に、この触媒系は、成分の安定性のために、必ずしも純粋でないエチレンも重合する能力があるので、異種成分をエチレンから除くための費用のかかる精製工程を隔つことができる。

以下、例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

例 1

メチルアルミノオキシンの製造

37.5 g (0.15 mol) の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.75

mol の H_2O に相当する) を 250 cc のトルエンに懸濁させ、50 cc (0.52 mol) のトリメチルアルミニウムを加え、20℃で反応させた。24時間の反応時間の後に、約0.9 molのメタンが発生した。次に、溶液を固体の硫酸銅から分別した。トルエンを除くと、14.5 g (理論の50%) のメチルアルミノオキサンが得られた。ベンゼンで凝固点降下法によつて測定した分子量は850、平均のオリゴマー化度は14.7であつた。

触媒の製造及び重合

1 L のガラスのオートクレーブに、十分に加熱し且つアルゴンで洗つた後に、330 cc のトルエンを入れ、+90℃で恒温にした。次に300 mm (5.0 mmol のアルミニウム単位) のメチルアルミノオキサンを加えた。短時間(1分間)攪拌した後、 $(O_2H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液 0.1 cc ($3.33 \cdot 10^{-3}$ mol) を加え、更に1分後、エチレンを8 bar の圧力になるまで圧入した。透明な反応液は、生じたポリエチレンのためにますます粘着性になつたので、装入を20分後に、n-ブタノールを加えることによつて中止した。n-ブタノールを加えると、触媒が直ちに分解したほか、生じたポリエチレンが析出した。次に、重合体を採取し、数回メタノールで洗い、乾燥させた。収量は13.6 g になつた。平均分子量は粘度測定によつて91000と測定された。それから $1.7 \cdot 10^4$ g PE/g Zr h bar の活性が達成される。これは、 $1.2 \cdot 10^4$ g PE/g Zr h bar の比較しうるハロゲン不含の系よりも30%ほど高い。

例 2

例1と同様に行なつたが、変更して $3.4 \cdot 10^{-7}$ mol の $(O_2H_5)_2TiO_2$, 295 mm (4.1 mmol) のアルミノオキサンを使用し、20℃で重合した。収量は0.5時間後に5.7 g になり、平均分子量は100000以上になつた。これは90000 g PE/g Ti h bar の活性に相当する。

例 3

例1と同様に行なつた。変更した点は、5.33

10^{-8} mol/L の $(C_6H_5)_2Zr(OH)_2$ 0.1 及び 5.2 mol/L のアルミノオキサンを使用したことである。70℃で10分間の重合時間の後に $0.8 \cdot 10^{-4}$ g Zr/h bar の重合活性が得られた。

例 4

例1と同様に行なつたが、わずか100ccのトルエンにアルミノオキサンを溶解させた。短時間(3分間)攪拌した後、 $1.66 \cdot 10^{-4}$ mol/L の $(C_6H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液を加え、更に3分間後にプロペンを、オートクレーブの全液体量が330ccになるまで圧入した。次に、プロペンの重合を、攪拌しながら更に44時間20℃で続けた。その際反応液はますます粘着性になった。次に、過剰のプロペンを吹払い、少量のメタノールを加えて触媒を分解し、残っていた粘りやろを約400ccの石油エーテルを加えた。次に遠心分離した。溶剤を除き、残ったアタクチックポリプロピレンを乾燥させた。収量は105gになった。平均分子量は粘度測定によつて5000と測定された。

少量のメタノールを加えて中止した。例4に記載したのと同様に反応の後処理を行なつた。収量は、ガラスのように透明なアタクチックポリヘキセン8.4gであつた。

例 7

例1から例6までと同様に、エチレン/ヘキセン-共重合体を製造すべく、190ccのトルエンと10ccのヘキセン-1とを入れ、60℃の実験温度で恒温にした。次に、例1により製造した200cc(3.4 mmolのアルミニウム単位)のメチルアルミノオキサンを加えた。約5分間の短い攪拌時間の後、 $8.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L の $(C_6H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液0.5ccをビベットで加え、次いでエタンを8.5 barの圧力になるまで圧入した。25分間の重合時間の後に、オートクレーブが重合体で一杯になつたので、エタノールを加えて触媒を分離しなければならなかつた。活性は、9.2gの収量の場合に $4 \cdot 10^5$ g重合体/g Zr/h bar になつた。密度は 0.941 g/cm³ と測定された。

例 5

例1と同様に行なつたが、エチレンをブテン-1と60℃で共重合するように変更した。その上更に5.6gのブテン-1を圧力ビュレットで加え、その後間もなくエチレンを8.5 barの圧力になるまで圧入した。2分後に、無色の共重合体が析出した。収量は6.5gになつた。共重合体の密度は、純粋のポリエチレンが0.96であるのに対してわずか0.947g/ccであつた。

例 6

例1から例5までに記載した前にとり扱つたガラスのオートクレーブに50ccのトルエンを入れ、+20℃の実験温度で恒温にした。次に、例1により製造した130cc(2.2 mmolのアルミニウム単位)のメチルアルミノオキサンを加えた。短時間(3分間)攪拌した後、 $6.66 \cdot 10^{-7}$ mol/L の $(C_6H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液を加え、次に、50ccのヘキセン-1をビベットで加えた。攪拌時間が150時間になつてから重合を、

例 8 (比較例)

例1の場合と同様に準備を行なつた。250ccの25℃に保つたトルエンへ $0.5 \cdot 10^{-3}$ molのトリメチルアルミニウムを加え、25分間で $0.4 \cdot 10^{-3}$ molの水を攪拌しながら滴下した。更に5分間反応時間が経過した後、この溶液に $0.5 \cdot 10^{-7}$ mol/L の $(C_6H_5)_2TiO_2$ を加え、エチレンを8 barまで圧入し、1時間重合した。次に重合体を濾取し、数回メタノールで洗いそして乾燥させた。アルミノオキサンの平均オリゴマー化度は3ないし5になつた。収量は4.9gになつた。これは28000gポリエチレン/g Ti/h barの活性に相当する。

例 9 (比較例)

例8におけると同様に行なつたが、二塩化物の代りに $(C_6H_5)_2TiCl_2(OH)_2$ を使用した。収量は、1時間の反応時間の後に2.6gになつた。これは15000gポリエチレン/g Ti/h barの活性に相当する。

例 10 (比較例)

例8と同様に行なつた。トルエンの量を330
 減に変え、反応温度を70℃に変え、遷移金属
 化合物として0.33molの $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ を使
 用した。触媒の活性は390000gポリエチ
 レン/g Zr h bar になつた。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

